

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-014888

(43)Date of publication of application : 23.01.1991

(51)Int.Cl. C09J 7/04

C09J 7/04

C09J 7/04

C09J163/00

(21)Application number : 01-148342

(71)Applicant : NICHIBAN CO LTD

(22)Date of filing : 13.06.1989

(72)Inventor : ONO KIYOSHI
HINO KINNOSUKE
TATENO HIDEO

(54) THERMOSETTING SELF-ADHESIVE ARTICLE IN SHEET FORM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject self-adhesive article which shows semipermanently stable tackiness in an ordinary state and has a greatly improved adhesive power when heated after sticking to an adherend by forming a constitution having both a surface containing a thermosetting adhesive and a surface containing a pressure-sensitive adhesive on the same side.

CONSTITUTION: A adhesive article having both a surface containing a thermosetting adhesive (preferably an adhesive which cures at 40-200°C, still preferably an adhesive which contains 100 pts.wt. bisphenol epoxy resin, 5-200 pts.wt. latent curing agent, and 5-200 pts.wt. carrier) and a surface containing a pressure-sensitive adhesive (preferably an acrylic self-adhesive or a composition consisting mainly of a conjugated diene polymer) on the same side; for example, an adhesive article comprising a woven cloth or a nonwoven fabric each carrying the above-mentioned adhesives. When the adhesive surface of said adhesive article is stuck to an adherend, very excellent initial adhesiveness to the adherend can be obtained and the adhesive power to an adherend can be greatly increased by heat treatment after sticking.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-14888

⑤Int. Cl.⁵

C 09 J 7/04

163/00

識別記号

JKE A
JHW C
JKM B
JFM

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J
7038-4J
8416-4J

⑬公開 平成3年(1991)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭発明の名称 熱硬化型シート状粘接着体

⑰特 願 平1-148342

⑱出 願 平1(1989)6月13日

⑲発明者 小 野 清 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社内
 ⑲発明者 比 野 欣之輔 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社内
 ⑲発明者 館 野 英雄 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社内
 ⑲出願人 ニチバン株式会社 東京都千代田区九段南2丁目2番4号
 ⑲代理人 弁理士 津 国 肇 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化型シート状粘接着体

2. 特許請求の範囲

(1) 同一面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを有してなることを特徴とする熱硬化型シート状粘接着体。

(2) 熱硬化性接着剤が40～200℃で硬化する接着剤である請求項1に記載の熱硬化型シート状粘接着体。

(3) 熱硬化性接着剤が環状またはビスフェノール型エポキシ樹脂100重量部、潜在性硬化剤5～200重量部および担持体5～200重量部を含有してなる請求項1に記載の熱硬化型シート状粘接着体。

(4) 熱硬化性接着剤と感圧接着剤とのそれぞれを織布または不織布に担持してなる請求項1に記載の熱硬化型シート状粘接着体。

(5) 織布または不織布の目の粗さが1～50メッシュである請求項4に記載の熱硬化型シート状粘

接着体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、熱硬化型シート状粘接着体に関し、さらに詳しくは、常態にあっては半永久的に安定な粘着性を示し、かつ被着体に貼着したのちに加熱する場合にあっては被着体に対する接着力が飛躍的に向上する熱硬化型シート状粘接着体に関する。

〔従来の技術と発明が解決しようとする課題〕

粘着テープが各方面で使用されるようになってきた今日、それに要求される性能も高度化または多用化してきた。

特に、粘着テープのように感圧接着機能をもたせることにより、被着体への貼着が容易であるとともに、被着体と接着力にも優れたいわゆる粘接着テープが切望されている。

ところで、従来、このような粘接着テープとしては、例えば、基材上に粘着性樹脂と硬化性樹脂とを含有する粘接着層を有する粘接着テープや基

材上に感圧接着剤からなる粘着層と熱可塑性樹脂からなる接着層とのそれぞれを有する粘接着テープ等が知られている。

しかしながら、これらの粘接着テープのうち、粘着性樹脂と硬化性樹脂とを含有する粘接着層を有する粘接着テープにあっては、被着体との初期接着力が不十分であることから、特に被着面が垂直である場合には、粘接着層が硬化して接着力を発現するまでに剥離しやすいという不都合があり、さらには、係る粘接着テープの寿命も短く、短期間のうちに初期接着性、硬化後の接着力が低下するという不都合があった。

また、感圧接着剤面と熱可塑性樹脂面とを有する粘接着テープにあっては、係る感圧接着剤面に被着体に貼着し、ついで加熱することにより熱可塑性樹脂を熔融せしめて被着体に接着するが、その接着力が主に前記可塑性樹脂によりもたらされることから、常温では比較的良好な接着力を示すものの、例えば屋外や常温以上の環境下等においては、著しくその接着力が劣化するという不都合を有していた。

合を有していた。

本発明は、前記事情によりなされたものである。

すなわち、本発明の目的は、常態にあっては半永久的に安定な粘着性を示し、かつ被着体に貼着したのちに加熱することによって被着体に対する接着力を飛躍的に向上せしめることができる熱硬化型シート状粘接着体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の熱硬化型シート状粘接着体は、同一面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを有してなることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱硬化型シート状粘接着体は、少なくとも同一面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを有していれば、特にその形態は制限するものではなく、例えば、熱硬化性接着剤からなる層と感圧接着剤からなる層とをそれぞれ基材上に設けたものであってもよい、ま

た基材なしに単に熱硬化性接着剤層および感圧接着剤層のみからなるものであってもよい。

さらには、後述するように織布または不織布に熱硬化性接着剤および感圧接着剤を塗布、含浸等によって担持せしめることにより、その織布または不織布の片面または両面のそれぞれに熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを形成することもできる。

熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面の形状としては、適宜に設計することができ、例えば、熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とをストライプ状に形成することもできるし、熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面のいずれか一方の面に他の面が点在するいわゆる海一島状に形成することもできる。

熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面の面積比としては、 $1/4 \sim 4/1$ （熱硬化性接着剤を含有する面の面積/感圧接着剤を含有する面の面積）である。

本願発明に係る熱硬化性接着剤としては、熱硬化する接着剤であれば特に制限するものではないが、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ で硬化する接着剤を好適に使用することができる。

また、熱硬化性接着剤としてさらに好ましいのは、環状またはビスフェノール型エポキシ樹脂 100 重量部、潜在性硬化剤 5～200 重量部、担持体 5～200 重量部を含有する接着剤である。

環状またはビスフェノール型のエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂等を挙げることができる。

潜在性硬化剤としては、例えばジシアンジアミド、三フッ化ホウ素のアミンコンプレックス、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、ジアリルメラミン、アミンイミド等を挙げることができる。

担持体としては、1、2-ポリブタジエン、1、4-ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ

クロロブレン、ブタジエンアクリロニトリル共重合体等のゴム類、ポリエステル樹脂およびその誘導体等を挙げることができる。

本発明に係る感圧接着剤としては、半永久的に安定的に粘着性を示す感圧接着剤であれば特に制限はなく、例えば、アクリル系粘着剤、共役ジエン系重合体を主体とする組成物、シリコン系粘着剤、ビニルエーテル系粘着剤等を挙げることができる。

これらの中でも好ましいのは、アクリル系粘着剤、共役ジエン系重合体を主体とする組成物である。

アクリル系粘着剤は、例えば、炭素数1~12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー、ガラス転位点15℃以上のビニルモノマー、エチレン系不飽和カルボン酸等を共重合して得ることができる。

炭素数1~12の(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、

ム；合成イソブレンゴム；スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体等の熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

粘着付与樹脂としては、ロジン系樹脂またはその誘導体、テルペン系樹脂またはその誘導体、石油系樹脂、芳香族系樹脂、クマロンインデン系樹脂等を挙げることができる。

これらの配合量としては、前記共役ジエン系重合体100重量部に対し、前記粘着付与樹脂10~200重量部である。

本願発明の熱硬化型シート状粘着体は、少なくとも同一面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを有するように、このような熱硬化性接着剤と感圧接着剤とを、例えば基材上に付設し、または織布もしくは不織布に担持せしめることによって製造することができる。

なお、基材上に熱硬化性接着剤と感圧接着剤とを付設する場合にあっては、基材の片面に熱硬化

(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸*i*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-オクチル、(メタ)アクリル酸*i*-ノニル等を挙げることができる。

ガラス転位点15℃以上のビニルモノマーとしては、例えば酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル等を挙げることができる。

エチレン系不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等を挙げることができる。

これらの配合量としては、前記(メタ)アクリル酸エステルモノマー100重量部に対し、通常、前記ビニルモノマー0~30重量部、前記エチレン系不飽和カルボン酸0~10重量部である。

共役ジエン系重合体を主体とする組成物としては、共役ジエン系重合体と粘着付与樹脂とからなる組成物を挙げることができる。

共役ジエン系重合体としては、例えば天然ゴ

性接着剤と感圧接着剤とを付設してもよいし、その両面に付設してもよい。

前記基材としては、特に制限はなく、例えばポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン等の樹脂フィルムを好適に使用することができる。

このような基材上に付設する前記接着剤の厚みとしては、10~200μm、好ましくは、20~100μmである。

また、織布もしくは不織布に担持せしめる熱硬化性接着剤と感圧接着剤とを担持せしめる場合にあっては、織布または不織布の片面または両面に担持せしめることができる。

なお、織布または不織布の両面に熱硬化性接着剤と感圧接着剤とを担持せしめる場合、片面ずつ別個に担持せしめる方法を採用することもできるが、例えば織布または不織布に係る接着剤を含浸せしめる方法を採用することもできる。

前記織布または不織布の材質としては、木綿、絹、羊毛等の天然繊維、ポリエチレン、ナイロ

ン、ポリエステル等の合成繊維等を挙げることができる。

これらの中でも好ましいのは木綿、ポリエチレンである。

また、本発明に係る織布または不織布は、その目の粗さが1〜50メッシュであるものが特に好ましい。

前記目の粗さが1メッシュ未満のときには、接着剤を含浸によって担持せしめる場合、接着剤が十分に含浸しないことがあり、50メッシュを超えるときには、接着剤が担持不十分となり、脱落することがある。

このような織布または不織布に熱硬化性接着剤と感圧接着剤とを担持せしめた熱硬化型シート状粘接着体の厚さとしては、接着剤面を片面か、または両面の何れに設けるかによって、一概に決定することはできないが、例えば接着剤面を両面に設ける場合にあっては、その総厚として、50〜500 μ m、好ましくは100〜250 μ mである。

なお、本発明に係る熱硬化性接着剤と感圧接着

剤とを被着体と熱硬化型シート状粘接着体とを強固に接着することができる。

なお、本発明の熱硬化型シート状粘接着体は、その両面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とのそれぞれを設けることにより両面粘接着体の機能をも有する。

[実施例]

次に図を参照しながら実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

第1図に示すように、10メッシュの熱溶解性ポリエチレンの織布1に、以下に示す組成の感圧接着剤2を、総厚が180 μ mであって、幅5mmで5mm間隔となるようにストライプ状に塗布した。

感圧接着剤組成

アクリル酸2-エチルヘキシル・・・55重量部
アクリル酸n-ブチル・・・30重量部
酢酸ビニル・・・10重量部
アクリル酸・・・5重量部

剤とを基材上に付設し、または織布もしくは不織布に担持せしめる方法としては、リバースロールコーティング法、ナイフコーティング法等による転写塗工法あるいはバターン塗工法等を挙げることができる。

このような付設または担持方法を採用することにより、熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを所定の形状に形成して得られた本発明の熱硬化型シート状粘接着体は、係る接着剤面に剥離紙等を覆設してなるものであってもよい。

また、このようにして得られた熱硬化型シート状粘接着体の形状は、シート状であれば特に制限はなくテープであってもよいし、いわゆるシートであってもよい。

このようにして得られた本発明の熱硬化型シート状粘接着体は、同一面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを有しているので、係る接着剤面を被着体に貼着する際に、被着体との初期接着性に優れ、また貼着後の加熱処

次いで、この感圧接着剤2のストライプの間に総厚が180 μ mとなるように以下に示す組成の熱硬化性接着剤3を塗布した。

このように、感圧接着剤2と熱硬化性接着剤3とを塗布することにより、感圧接着剤を含有する面と熱硬化性接着剤を含有する面とを10メッシュの熱溶解性ポリエチレンの織布1の両面に有する熱硬化型シート状粘接着体を作製した。

熱硬化性接着剤組成

マレイン化ポリブタジエン・・・50重量部
(M-2000-80、日本石油化学製)
エポキシ樹脂・・・100重量部
(AER-331L、旭化成製)
潜在性硬化剤・・・30重量部
(ノバキュアHX-3721、旭化成製)

このようにして得られた熱硬化型シート状粘接着体について、以下に示す180度ピール接着力および熱硬化後の剪断接着力を測定した。

180度ピール接着力

得られた熱硬化型シート状粘接着体の片面を

PET[®] 25フィルムで裏打ちし、また他面をステンレス板に貼り付けてから、これを2kgのローラーにて1往復することにより圧着し、30分放置後、PET[®] 25フィルムを180度方向に剥離するときの負荷をインストロン型引張試験機を使用して測定した。

なお、測定時の引張速度は300mm/分とした。

剪断接着力

得られた熱硬化型シート状粘接着体を用いて、2枚のアルミ板を貼り合せたのちに、130℃の下に30分間加熱した。

次にそのアルミ板を剥離するときの負荷をインストロン型引張試験機を使用して測定した。

なお、測定時の引張速度は300mm/分とした。

結果を第1表に示す。

(実施例2)

感圧接着剤を以下に示す組成の感圧接着剤としたほかは実施例1と同様に熱硬化型シート状粘

(AER-331L、旭化成製)

潜在性硬化剤・・・・・・40重量部

(ノバキュアHX-3721、旭化成製)

次に実施例1と同様の感圧接着剤2を織布1の余白部分にその総厚が180μmとなるように塗布した。

このように、感圧接着剤2と熱硬化性接着剤3とを塗布することにより、感圧接着剤を含有する面と熱硬化性接着剤を含有する面とを織布1の両面に有する熱硬化型シート状粘接着体を作製した。

得られた熱硬化型シート状粘接着体について、実施例1と同様に接着力を測定した。

結果を第1表に示す。

(実施例4)

実施例2と同様の感圧接着剤を用いたほかは、実施例3と同様に熱硬化型シート状粘接着体を作製した。

得られた熱硬化型シート状粘接着体について、実施例1と同様に接着力を測定した。

着体を作製した。

感圧接着剤組成

スチレン-イソブレン

スチレン共重合体・・・・・・100重量部

(TR-1107、シェル化学製)

クイントンM-100・・・・・・100重量部

(日本ゼオン製)

得られた熱硬化型シート状粘接着体について、実施例1と同様に接着力を測定した。

結果を第1表に示す。

(実施例3)

第2図に示すように、織布1として20メッシュのガーゼを用い、これに以下に示す組成の熱硬化性接着剤3を5mm×5mmの正方形であって、その正方形の間隔が5mmとなるように、総厚180μmで塗布した。

熱硬化性接着剤組成

クラブレンLIR-410・・・・・・40重量部

(クラレインブレンケミカル製)

エポキシ樹脂・・・・・・100重量部

結果を第1表に示す。

(比較例1)

熱硬化性接着剤を塗布しなかったほかは、実施例1と同様にシート状粘接着体を作製した。

得られたシート状粘接着体について、実施例1と同様に接着力を測定した。

結果を第1表に示す。

(比較例2)

感圧接着剤を塗布しなかったほかは、実施例3と同様に熱硬化型シート状粘接着体を作製した。

得られた熱硬化型シート状粘接着体について、実施例1と同様に接着力を測定した。

結果を第1表に示す。

(比較例3)

実施例1の熱硬化性接着剤に代えて実施例2と同様の感圧接着剤を用いたほかは、実施例1と同様にシート状粘接着体を作製した。

得られたシート状粘接着体について、実施例1と同様に接着力を測定した。

結果を第1表に示す。

【発明の効果】

本発明によると、以下に示すような効果を奏する。

(1) 同一面に熱硬化性接着剤を含有する面と感圧接着剤を含有する面とを別個に有しているので、常態にあつては半永久的に安定な粘着性を示すとともに、加熱硬化後の接着性が劣化することがない。

(2) 接着剤面を被着体に貼着する際に、被着体との初期接着性に極めて優れ、また貼着後の加熱処理で被着体に対する接着力を飛躍的に向上せしめることができる。

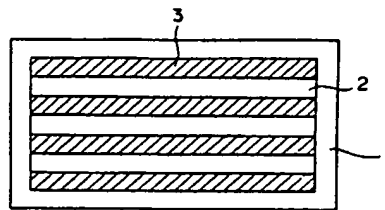
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明に係る感圧接着剤と熱硬化性接着剤との塗布パターンを例示する概念図である。

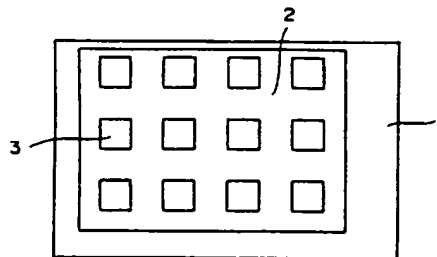
1・・・織布 2・・・感圧接着剤
3・・・熱硬化性接着剤

第1表

	180 度ビ-ル 接着力 (g/25mm)	剪断接着力 (kg/cm ²)
実施例 1	1510	60
実施例 2	800	70
実施例 3	1540	35
実施例 4	900	43
比較例 1	1300	1
比較例 2	10	25
比較例 3	1850	4



第 1 図



第 2 図